

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002234795  
PUBLICATION DATE : 23-08-02

APPLICATION DATE : 07-02-01  
APPLICATION NUMBER : 2001030975

APPLICANT : NEC TOKIN CORP;

INVENTOR : SARUKURA NOBUHIKO;

INT.CL. : C30B 29/12 C30B 15/28

TITLE : LITHIUM CALCIUM ALUMINUM FLUORIDE SINGLE CRYSTAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a large diameter lithium calcium aluminum fluoride single crystal.

SOLUTION: A mixed powdery fluoride raw material containing raw materials, LiF, CaF<sub>2</sub> and AlF<sub>3</sub> in a molar ratio of LiF:CaF<sub>2</sub>:AlF<sub>3</sub> of 1.05 to 1.20:1:1.05 to 1.20 is provided. Then, the mixed raw material is heated, e.g. up to 500 to 1,000°C under high vacuum and melted. Thereafter, a fluorocarbon- based gas is introduced in the furnace and the gas is allowed to react with impurities contained in the melt or solution including the surface for sufficient time so as to remove impurities. Further, when a seed crystal of LiCaAlF<sub>6</sub> is brought into contact with the molten raw material in the crucible and when the seed crystal is gradually pulled up so as to produce a single crystal, the number of rotation of the seed crystal is changed nearly proportionately in the range of 10 to 20 rpm depending on the diameter of the crystal being pulled up, and the pulling up speed is adjusted to be 0.7 to 1.0 mm/h and furthermore the melt is raised so that the height of the melt surface is kept constant during production of the crystal.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-234795

(P2002-234795A)

(43) 公開日 平成14年 8 月23日 (2002. 8. 23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

C 3 0 B 29/12

C 3 0 B 29/12

4 G 0 7 7

15/28

15/28

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-30975(P2001-30975)

(22) 出願日 平成13年 2 月 7 日 (2001. 2. 7)

(71) 出願人 000134257

エヌイーシートーキン株式会社

宮城県仙台市太白区郡山 6 丁目 7 番 1 号

(72) 発明者 佐藤 浩樹

宮城県仙台市太白区郡山 6 丁目 7 番 1 号

株式会社トーキン内

(72) 発明者 町田 博

宮城県仙台市太白区郡山 6 丁目 7 番 1 号

株式会社トーキン内

(74) 代理人 100071272

弁理士 後藤 洋介 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大口径のフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶を製造すること。

【解決手段】 原料のLiF、CaF<sub>2</sub>、AlF<sub>3</sub>の混合比がモル比でLiF : CaF<sub>2</sub> : AlF<sub>3</sub> = 1.05~1.20 : 1 : 1.05~1.20となるように混合粉末フッ化物原料を準備する。高真空中で、例えば500℃以上1000℃の範囲内の温度まで加熱、融解後、作製炉内にフロン系ガスを導入し、表面を含む融液あるいは溶液内の不純物と、十分な時間反応させて不純物を除去する。るつぼ内の融解した原料にLiCaAlF<sub>6</sub>の種結晶を接触させ、この種結晶を徐々に引き上げて単結晶を製造する際、この種結晶の回転数を製造している結晶径に応じてほぼ比例的に10~20rpmで変化させ、引き上げ速度を0.7~1.0mm/hとし、さらに結晶製造中の融液面が一定となるように融液を上昇させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料の $\text{LiF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ の混合比がモル比で $\text{LiF} : \text{CaF}_2 : \text{AlF}_3 = 1.05 \sim 1.20 : 1 : 1.05 \sim 1.20$ となるように混合粉末フッ化物原料を準備し、

$10^{-6}$  torr以上の高真空を保ちながら、粉末フッ化物原料を室温から $500^\circ\text{C}$ 以上で所定の温度の範囲内の温度まで加熱し、炉内において原料中に含まれる水分・酸素を除去し、

原料を融解後、作製炉内にフロン系ガスを導入し、融液あるいは溶液表面に発生する不純物及び融液あるいは溶液内に存在する不純物と、作製炉内のフロン系ガスとを、不純物を除去するのに十分な時間反応させることによって不純物を除去し、

融解した原料に $\text{LiCaAlF}_6$ の種結晶を接触させ、この種結晶を徐々に引き上げて単結晶を製造する際、製造している結晶径に応じてほぼ比例的に種結晶の回転数を $10 \sim 20$  rpmで変化させ、引き上げ速度を $0.7 \sim 1.0 \text{ mm/h}$ とし、さらに結晶製造中の融液面が一定となるように融液を上昇させることを特徴とするフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載の製造方法で製造した大口径フッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大口径のフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体製造装置用のフォトリソグラフィなどのレーザー加工の分野では、より精密に加工する必要から、紫外光を利用することが多くなってきている。しかしながら、レンズ、プリズム、ハーフミラー、窓材等の光学部材に用いられる硝材として従来から使用されている石英ガラスでは、紫外光に対する内部透過率が低くなるなどの問題があるため石英ガラス以外の硝材が望まれるようになってきている。こうしたなか、波長が $200 \text{ nm}$ よりも短い、いわゆる真空紫外光に対しては石英ガラス以外の硝材としてフッ化物系単結晶が使用されている。

【0003】フッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶は融液からの回転引き上げ（CZ）法で育成されることが知られている。直径約 $25 \text{ mm}$ の結晶が作製されており、結晶性についても良質であることが報告されている（J. Cryst. Growth, 197 (1999) 896-900. 参照）。また、直径 $50 \text{ mm}$ の結晶の製造方法についても報告されている（特願平2000-245797号）。

【0004】しかし、さらに形状が大型化された場合は、融液表面半径方向の温度勾配が大きくなる傾向があり、結晶製造中の結晶と融液の固液界面形状を安定に保つことが難しくなる。結果として、結晶内部に残留ひず

みが発生し、さらに細かい気泡の発生することがあった。

【0005】また使用するるつぼ直径が約 $130 \text{ mm}$ となり、融液量も増大するため、結晶製造中の融液の下がりが大きくなり、結晶製造中の温度条件が変化することが分かった。結果として、結晶と融液との境界付近における温度条件が不安定となり、育成途中から結晶内に不純物が偏析したり、細かい気泡が発生したりすることがあった。また、これらの欠陥は育成中に消失しづらく、結晶後半の結晶性に影響を与えることが分かった。

【0006】結晶欠陥の少ない良質単結晶を得るには、結晶肩部から直胴部そして下端部への形状変化が制御される必要がある。その為には一般に自動形状制御装置が用いられる。これは、ロードセルで結晶重量を測定し、その変化率を設定値になるようにるつぼ加熱出力を調整するシステムである。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、結晶製造中の固液界面形状が安定でない場合、製造している結晶に加わる浮力にばらつきが生じ、ロードセルによる結晶重量測定値が正確な値を示さなかった。結果として、結晶の形状制御が困難であり、大口径のフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶を製造することはできなかった。

【0008】それ故に本発明の課題は、大口径のフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶の製造を可能にする製造方法、及びそれにより製造された単結晶を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、半導体製造装置用のフォトリソグラフィに使用するレンズ、プリズム、ハーフミラー、窓材等の光学部材に有用である大口径フッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶の作製方法を検討した結果、フッ化リチウムカルシウムアルミニウム原料の混合比をモル比で $\text{LiF} : \text{CaF}_2 : \text{AlF}_3 = 1.05 \sim 1.20 : 1 : 1.05 \sim 1.20$ となるように混合し、フッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶を製造する際、フッ化リチウムカルシウムアルミニウム種結晶の回転数を製造する結晶径に応じてほぼ比例的に $10 \sim 20 \text{ rpm}$ で制御し、さらにフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶製造中にるつぼに満たされている融液面が一定となるようにるつぼを動かすことが有効であることを見いだした。

【0010】即ち、本発明の大口径フッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶製造方法は、原料の $\text{LiF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ の混合比がモル比で $\text{LiF} : \text{CaF}_2 : \text{AlF}_3 = 1.05 \sim 1.20 : 1 : 1.05 \sim 1.20$ となるように混合粉末フッ化物原料を準備し、 $10^{-6}$  torr以上の高真空を保ちながら、粉末フッ化物原料を室温から $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲の温度まで加熱し、炉内において原料中に含まれる水分・酸素を除

去し、原料を融解後、作製炉内にフロン系ガスを導入し、融液あるいは溶液表面に発生する不純物及び融液あるいは溶液内に存在する不純物と、作製炉内のフロン系ガスを、不純物を除去するのに十分な時間反応させることによって不純物を除去し、得られた融液あるいは溶液に $\text{LiCaAlF}_6$ の種結晶を接触させ、この種結晶を徐々に引き上げる際、種結晶の回転数を製造する結晶径に応じてほぼ比例的に10~20rpmにて制御し、結晶製造中の融液面が一定となるように融液を上昇させることを特徴とする。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態に係るフッ化物バルク単結晶の製造方法を説明する。

#### 【0012】(a) 混合粉末フッ化物原料の準備

原料の $\text{LiF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ の混合比がモル比で $\text{LiF}:\text{CaF}_2:\text{AlF}_3 = 1.05\sim 1.20:1:1.05\sim 1.20$ となるように混合粉末フッ化物原料を準備する。これは原料の混合比を $\text{LiF}$ 、 $\text{AlF}_3$ 側にずらすことを意味する。上記条件を外れる場合透明でクラックやインクルージョン等のない単結晶はできない。

#### 【0013】(b) 粉末フッ化物原料の溶解、水分及び酸素の除去

$10^{-6}$  torr以上の高真空を保ちながら、粉末フッ化物原料を室温から500~1000℃の範囲の所定の温度まで加熱し、炉内において原料中に含まれる水分・酸素を除去する。

【0014】この場合、粉末フッ化物原料は所望の単結晶の組成に応じて適宜選択して用いる、粒度等も特に制限が無く当業者であれば適宜設定できる範囲である。また、 $10^{-6}$  torr以上の高真空とするのは水分及び酸素の除去を容易とするためである $10^{-6}$  torr未満だと十分に水分を除去できない。

【0015】粉末フッ化物原料を室温から500℃以上で例えば1000℃の範囲内の所定の温度まで加熱し、原料中に含まれる水分・酸素を除去する。500℃未満であると十分な効果が望めず、また上限温度は水分・酸素の除去という観点から設定し、例えば1000℃とする。

#### 【0016】(c) 不純物の除去

原料を融解後、作製炉内にフロン系ガスを導入し、融液又は溶液表面に発生する不純物及び融液又は溶液内に存在する不純物と、作製炉内のフロン系ガスとを、不純物を除去するのに十分な時間反応させることによって不純物を除去する。フロン系ガスであれば本工程で用いることができるが、例えば $\text{CF}_4$ を用いることができる。またフロン系ガスと他のガス、例えば $\text{C}_2\text{H}_6$ との混合ガスを用いることもできる。「不純物を除去するのに十分な時間」とは、例えば30分以内等とすることができる。

#### 【0017】(d) 融液成長法によるフッ化物バルク単結晶の製造

得られた融液あるいは溶液に $\text{LiCaAlF}_6$ の種結晶を接触さ

せ、この種結晶を徐々に引き上げる際、種結晶の回転数を製造する結晶径に応じてほぼ比例的に10~20rpmの範囲で調整する。これは、結晶製造中の結晶と融液との固液界面形状を安定化させるためのもので、結晶径が大きくなるにつれて種結晶の回転数を大きくすることで結晶と融液との固液界面形状を安定化させることができる。例えば結晶のネック部径5mmにおいて種結晶回転数10rpmとし直胴部径75mmにおいて種結晶回転数20rpmとするものである。直径3インチ以上のフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶を製造する際、種結晶の回転数がある値に一定とした場合、結晶製造中の結晶と融液との固液界面形状が不安定となるため、結晶径の制御が不安定となり、結果として、透明でクラックやインクルージョンのない単結晶はできない。

#### 【0018】(e) るつぼの上昇

結晶製造中の結晶と融液との境界付近の温度条件を安定化するため、融液面が一定となるように融液を上昇させフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶を製造する。これは、結晶製造中の結晶と融液の境界付近の温度条件を安定化させるためのもので、結晶製造中に融液面が一定となるようにるつぼの上昇を行わなかった場合、透明でクラックやインクルージョン等のない単結晶はできない。

【0019】なお、得られた単結晶の相は粉末X線解析(XRD)で、また $\text{OH}^-$ 基の存在の有無はFT-IRにより調べた。

【0020】(実施例)純度4Nの $\text{LiF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 市販粉末原料をモル比で $\text{LiF}:\text{CaF}_2:\text{AlF}_3 = 1.10:1:1.10$ となるように秤量し、それらを混合せずに直径130mmのるつぼ内に充填した。原料の全重量は3000gであった。そのまま図1に示すホットゾーン構成の単結晶育成炉内にくつぼを置き、 $10^{-6}$  torr程度まで真空に引き、そのまま約700℃程度まで真空状態で加熱した。

【0021】ここで $\text{CF}_4$ ガスを単結晶育成炉に導入した。その後、昇温し、粉末原料を融解し、そのまま30分、液体状態で保った。この時、液体表面に現れた不純物が、 $\text{CF}_4$ ガスと反応することにより、全て消滅した。液体に種結晶を接触させ、a軸方向に引き上げ速度0.8mm/hで、回転数は製造する結晶径に比例してネック径5mmにおいては10rpm、直胴径75mmにおいては20rpmとした。さらに、結晶育成中に融液面が一定となるようにるつぼを上昇させて単結晶を育成した。

【0022】図2に育成結晶径の変化に伴う種結晶の回転数変化とるつぼ上昇速度変化を示す。るつぼ上昇速度は結晶育成中の融液面が一定となるように計算して出した値であり、次のような計算式を用いた。まず、育成結晶直径及びるつぼ直径をそれぞれ $D_{\text{crystal}}$ 及び $D_{\text{crucible}}$ とする。さらに結晶引き上げ速度及びるつぼ上昇速度をそれぞれ $V_{\text{crystal}}$ 及び $V_{\text{crucible}}$ とすると、融液面を一定とした場合、 $V_{\text{crucible}}/V_{\text{crystal}} = D$

$v_{crucible}/v_{crystal}$  が成り立つ。この式から計算された値でるつぼを上昇させた。

【0023】これらの条件で育成した単結晶は、直径約75mm、長さ約200mmで、気泡、クラック、スキヤツタリ、ングセンターなどの無い、透明な高品質大口径フッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶であった。結晶内にはレーザー特性の劣化をもたらすOH<sup>-</sup>の存在は一切観察されなかった。

【0024】(比較例1) 純度4NのLiF、CaF<sub>2</sub>、AlF<sub>3</sub>市販粉末原料をモル比でLiF : CaF<sub>2</sub> : AlF<sub>3</sub> = 1.10 : 1 : 1.10となるように秤量し、それらを混合せずに坩堝内に充填した。原料の全重量は3000gであった。上記原料を溶解後、種結晶を接触させ、a軸方向に引き上げ速度0.8mm/h、回転数8rpm一定で引き上げた。それ以外は実施例と同様の手段及び条件で結晶を育成した。

【0025】得られた結晶形状は直胴部直径75mmで長さ200mmで、直胴部において結晶形状の制御が困難となり、多量のインクルージョンが発生した。

【0026】(比較例2) 純度4NのLiF、CaF<sub>2</sub>、AlF<sub>3</sub>市販粉末原料をモル比でLiF : CaF<sub>2</sub> : AlF<sub>3</sub> = 1.10 : 1 : 1.10となるように秤量し、それらを混合せずに坩堝内に充填した。原料の全重量は3000gであった。上記原料を溶解後、種結晶を接触させ、a軸方向に引き上げ速度0.8mm/h、回転数25rpm一定で引き上げた。それ以外は実施例と同様の手段及び条件で結晶を育成した。

【0027】得られた結晶形状は直胴部直径75mmで長さ200mmで、直胴部において結晶径状の制御が困難となり、多量のインクルージョンが発生した。

【0028】(比較例3) 純度4NのLiF、CaF<sub>2</sub>、AlF<sub>3</sub>市販粉末原料をモル比でLiF : CaF<sub>2</sub> : AlF<sub>3</sub> = 1.10 : 1 : 1.10となるように秤量し、それらを混合せずに坩堝内に充

填した。原料の全重量は3000gであった。上記原料を溶解後、種結晶を接触させ、a軸方向に引き上げ速度0.8mm/h、回転数は製造する結晶径に比例してネック径5mmにおいては10rpm、直胴径75mmにおいては20rpmとした。また結晶育成中のるつぼの上昇は行わなかった。それ以外は実施例と同様の手段及び条件で結晶を育成した。

【0029】得られた結晶形状は直胴部直径75mmで長さ200mmで、直胴部の途中から多量のインクルージョンが発生した。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、通常の育成方法では作製困難であった直径3インチのフッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶の作成が可能となった。更に、半導体製造装置用のフォトリソグラフィに使用するレンズ、プリズム、ハーフミラー、窓材等の光学部材として大口径フッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶を提供できることが示された、等多くの重大な効果が認められた。

【図面の簡単な説明】

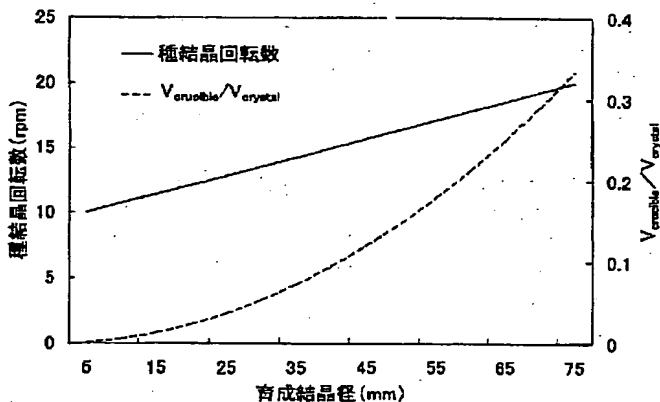
【図1】結晶育成に用いたホットゾーン構成図である。

【図2】育成結晶径に伴う種結晶回転数変化及びるつぼ上昇速度変化の図である。

【符号の説明】

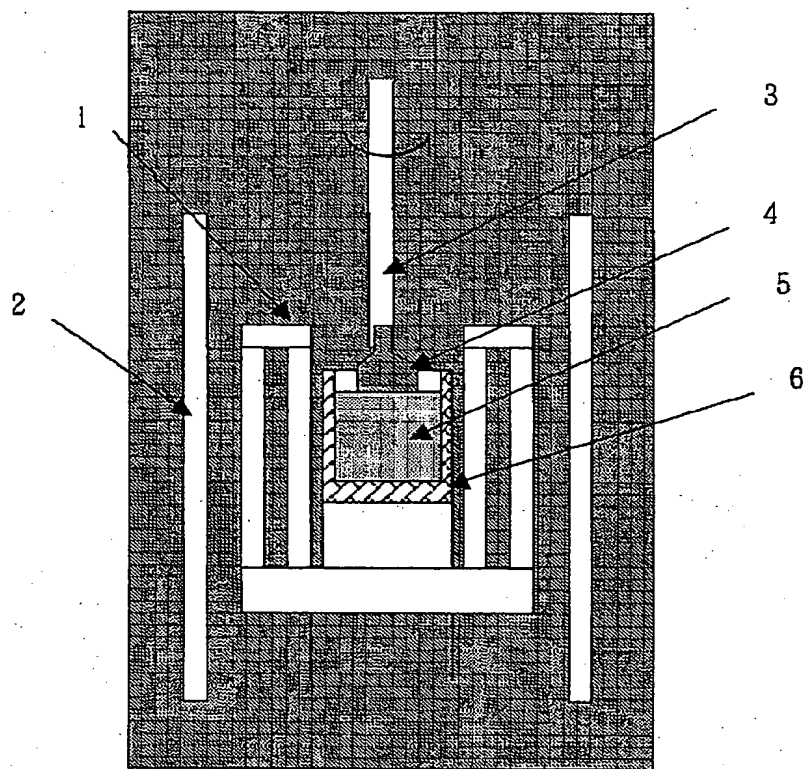
- 1 カーボンヒーター
  - 2 カーボン保温材
  - 3 結晶引き上げ軸
  - 4 育成結晶
  - 5 融液
  - 6 白金るつぼ
- $v_{crystal}$  結晶引き上げ速度  
 $v_{crucible}$  るつぼ上昇速度

【図2】





【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 島村 清史  
宮城県仙台市太白区三神峯 1-3-2-  
302

(72)発明者 福田 承生  
宮城県仙台市泉区虹ノ丘 2-6-7

(72)発明者 猿倉 信彦  
愛知県岡崎市竜美南 2-3-1 明大寺住  
宅 6-403

Fターム(参考) 4G077 AA02 CF07 EC02 EC10 EH08  
EH09 PF33 PF35

THIS PAGE BLANK (USPTO)